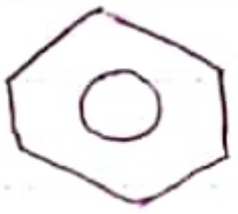
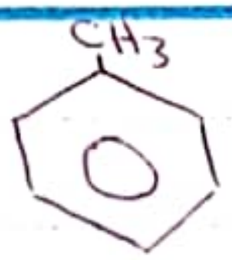
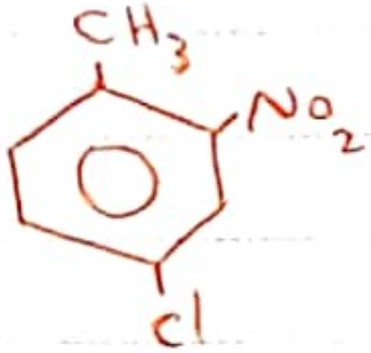
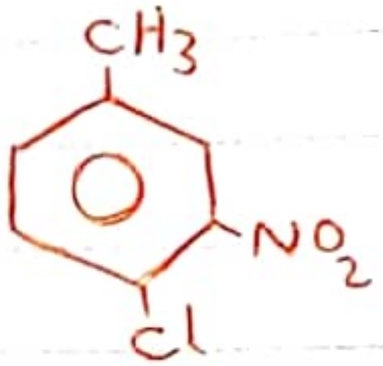
* بديل البنزين  هو الطولوين  حيث يتأكسد الطولوين إلى كحول وينزع ٣ ذرات هيدروجين (الطولوين يذوب في الجسم).

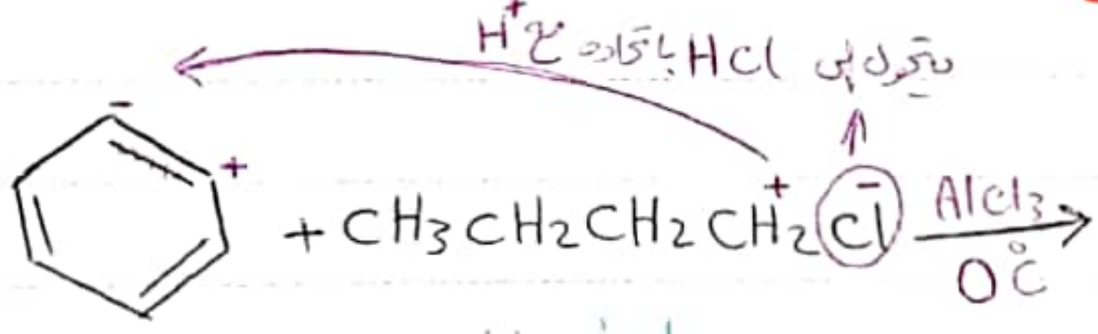
* إذا كان مقابل كلور مع ميثيل فينزع (المتكلم هو الميثيل (ينزع أورثو + بارا)
* إذا كان مقابل (OH) مع ميثيل فينزع (المتكلم هو OH (يطلع أورثو لأنه البارا محجوز)

} مشروع في المحاضرة السابقة.

هذا المتكلم ←

$\xrightarrow{HNO_3}$  (90%) +  (10% يدخل بنسبة قليلة)

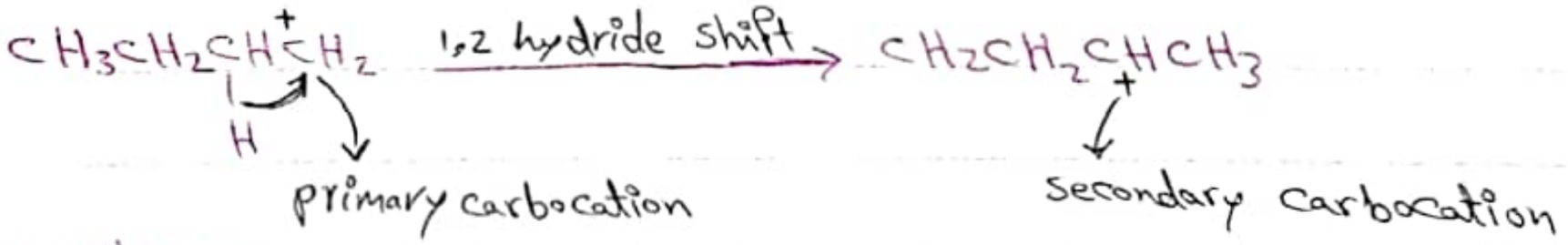
* أمثلة لطريقة تفاعل البنزين:

[1] 

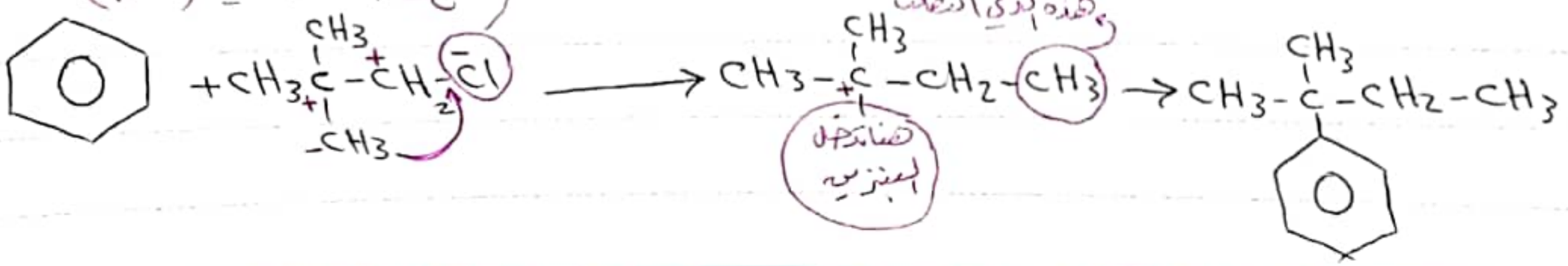
1-chlorobutane

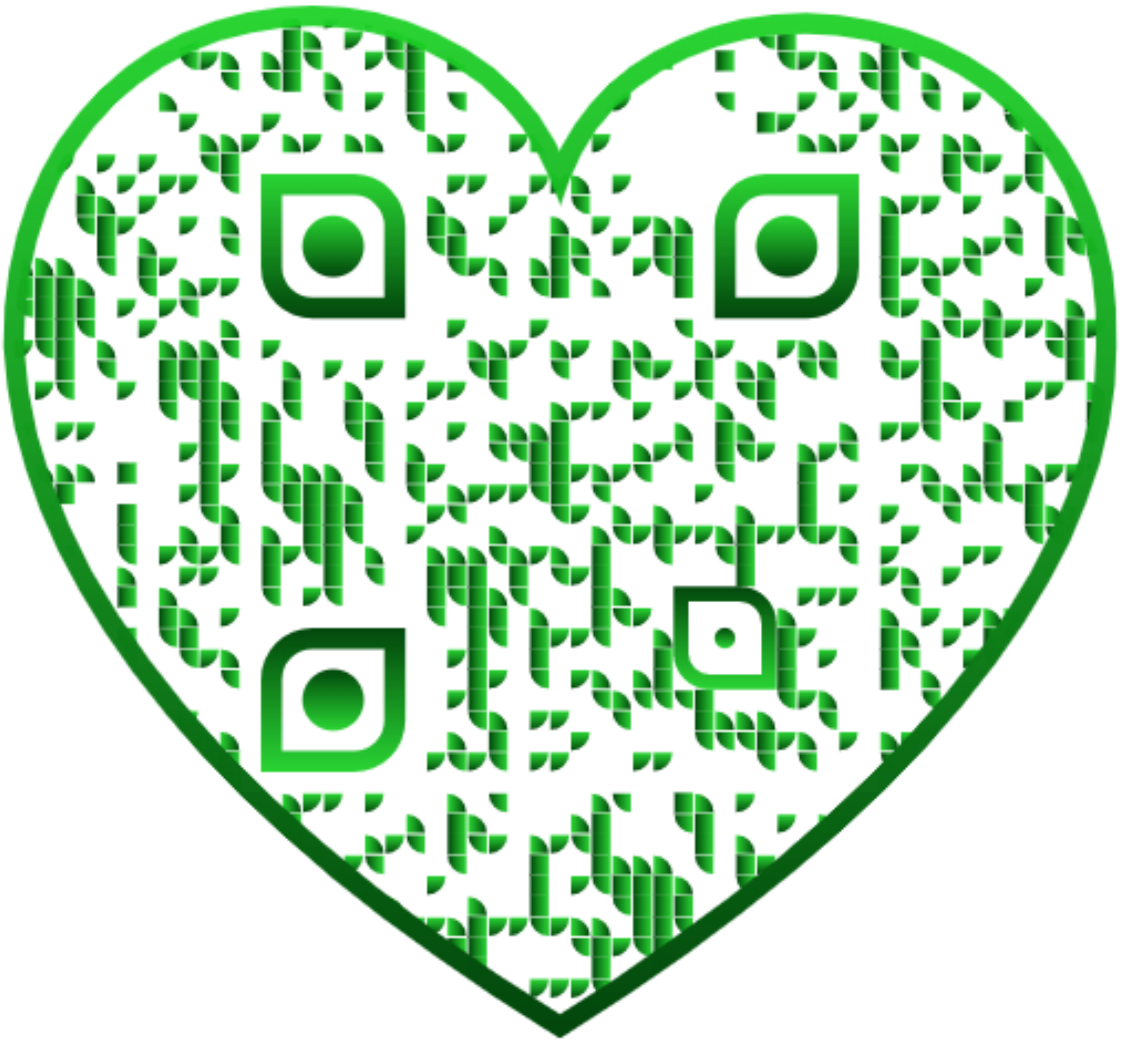
1-phenyl butane (لا يتفاعل) 35%

2-phenyl butane (يتفاعل) 65%



primary carbocation — secondary carbocation

[2] 

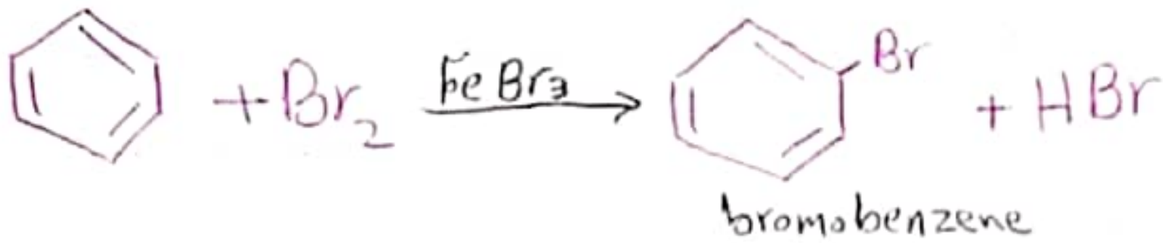


* وأيضا (1 primary) أقل استقرارا من (2 secondary) فيصبح (electrophilic) فيذهل على الحلقة.

* Methods of preparation:

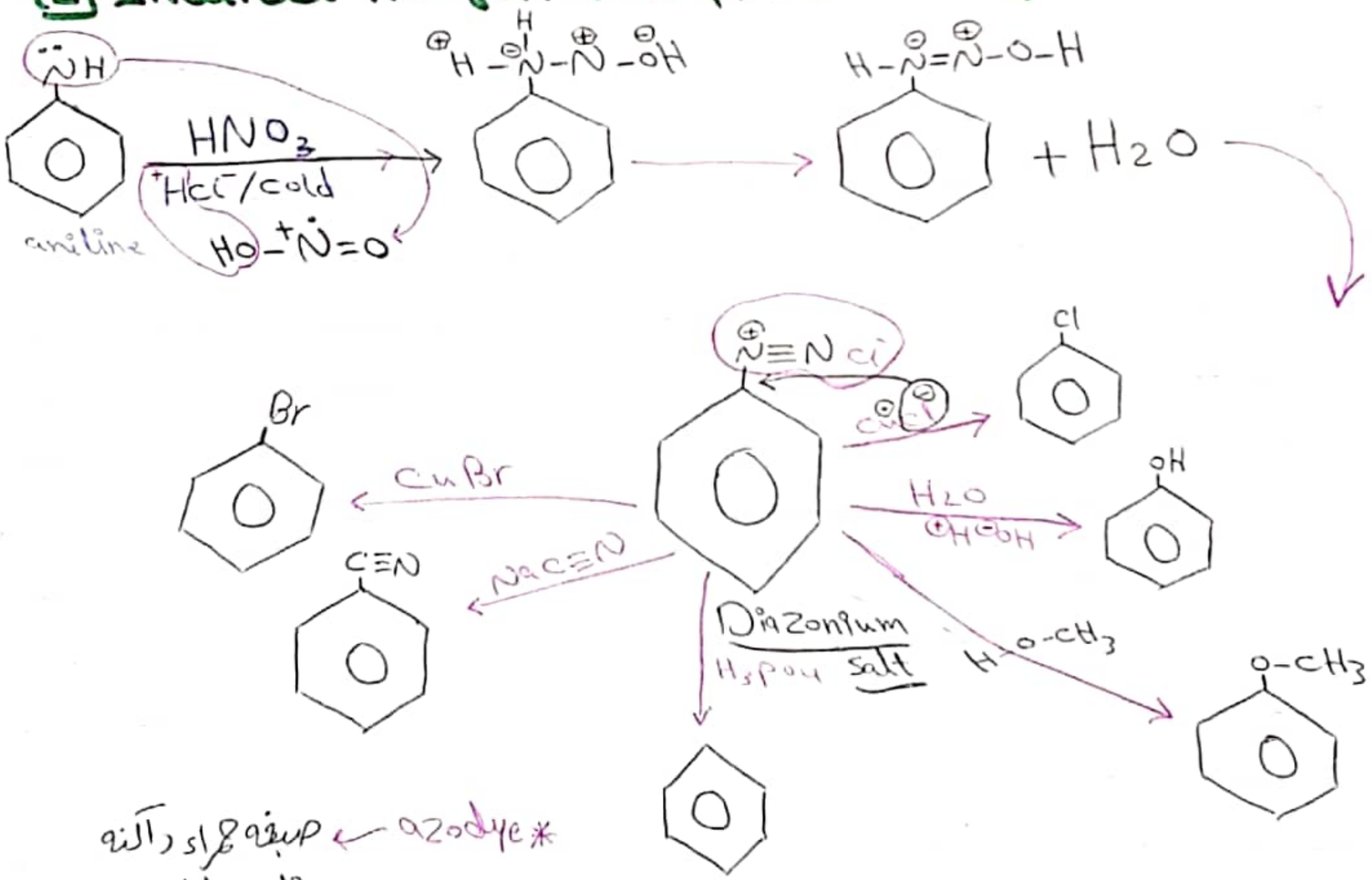
1 Direct halogenation.

* في تفاعل الهالوجينات مباشرة مع حلقة البنزين في وجود العامل الحفاز كالتالي :-



bromobenzene

2 Indirect halogenation (from amine).

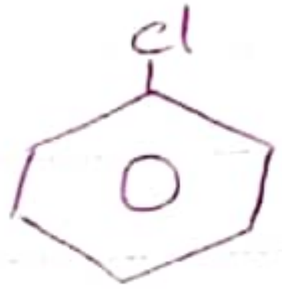


* azodye ← مبرقع أو داكن
cold medium.

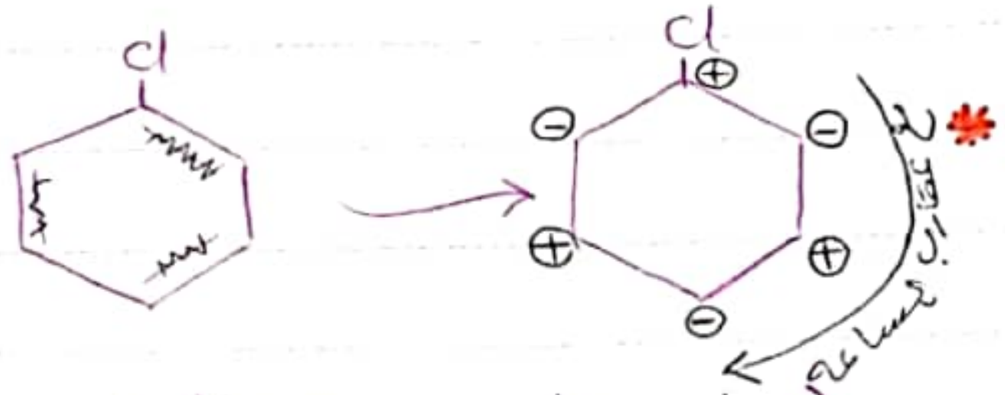
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

* Diazonium ← ضعيف نستطيع من خلاله تحضير الكثير من المركبات لانه الرابطه تتفكك بالكامل وتدخل بدلاً عنها رابطه جديده .

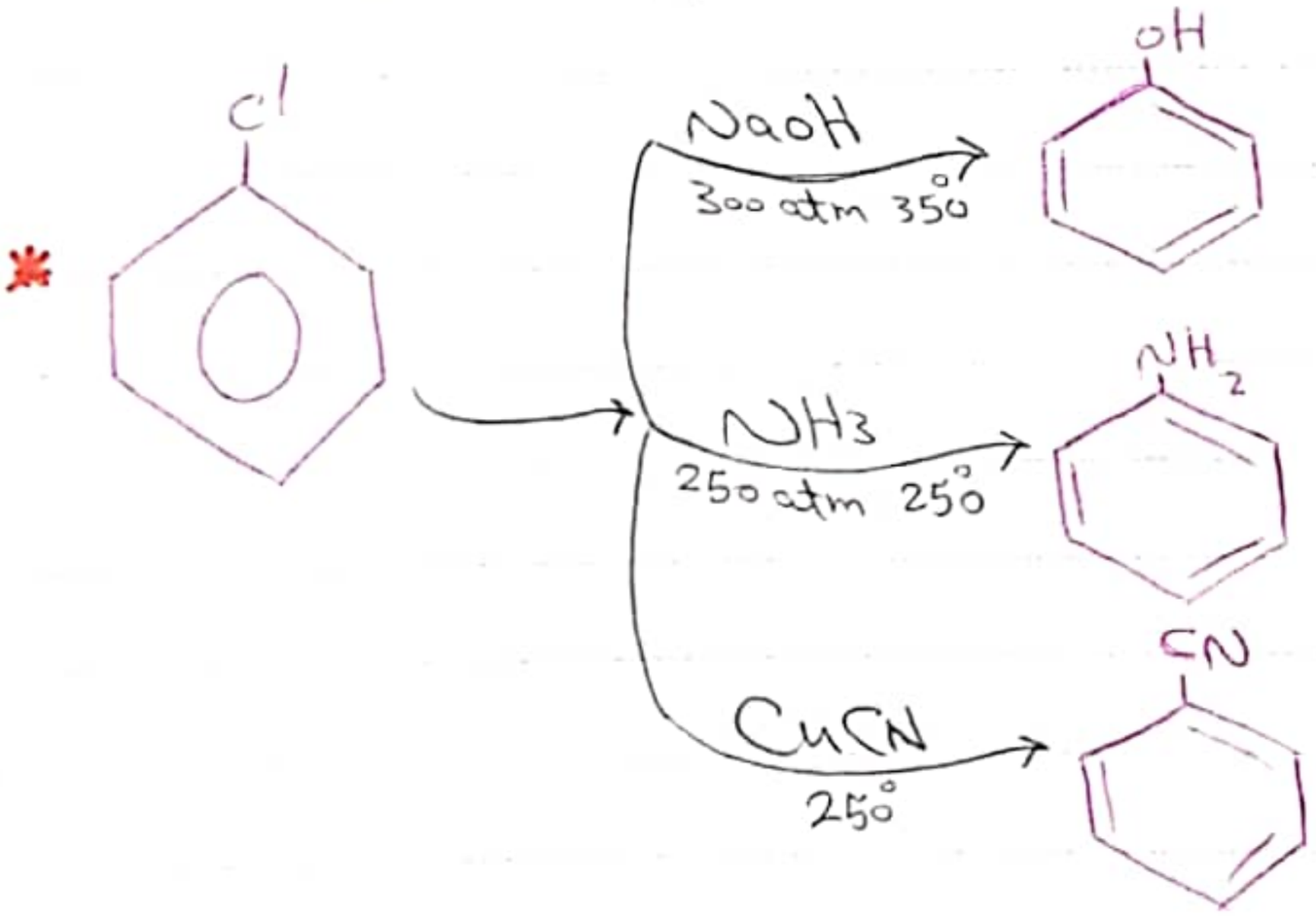
* Diazonium ← هذا المركب بالحراره يتحول الى (أنيلين aniline) ← يعود الى الاصل .

* 

← تحتوي على رنين عالي فلا يمكنه فصلها الا بضغط وتسخين عالي .
(جميع الهالوجينات + OH تحتوي على رنين)

* 

← رنين عالي - يصعب فصلها (more stable) ← أي يصعب إستبدال Cl .

* 

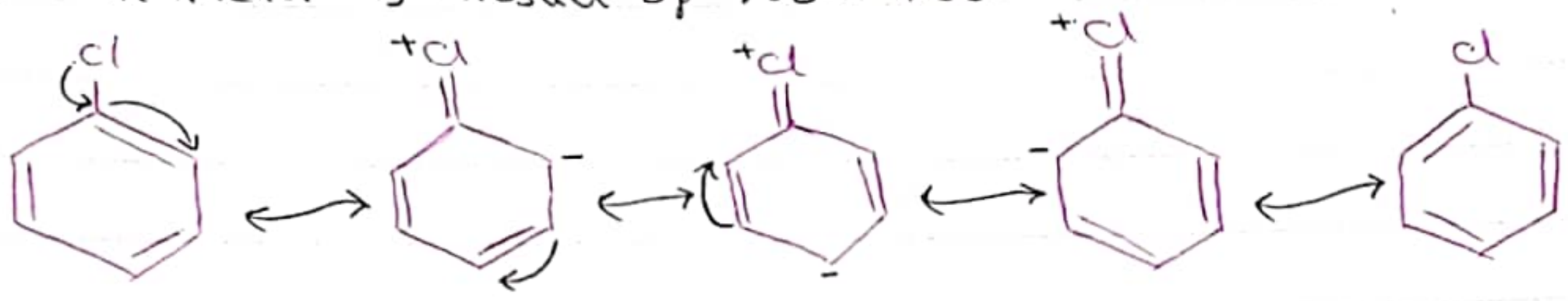
ملاحظة:- تحتاج الى حراره وضغط شديدين حتى تدخل هذه المجموعات .

* عند عدم وجود حراره وضغط شديدين فانه هذه التفاعلات لا تدخل هذه المجموعات على حلقة البنزين لا تحدث (No reaction) .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

* تفسير تكوّنه الرنينيه :-

[1] The Carbon-Chlorine bond in chlorobenzene has some double bond character as aresult of resonance.



[2] The aromatic ring with it's localized π-electron could is considered a center of high electron density.

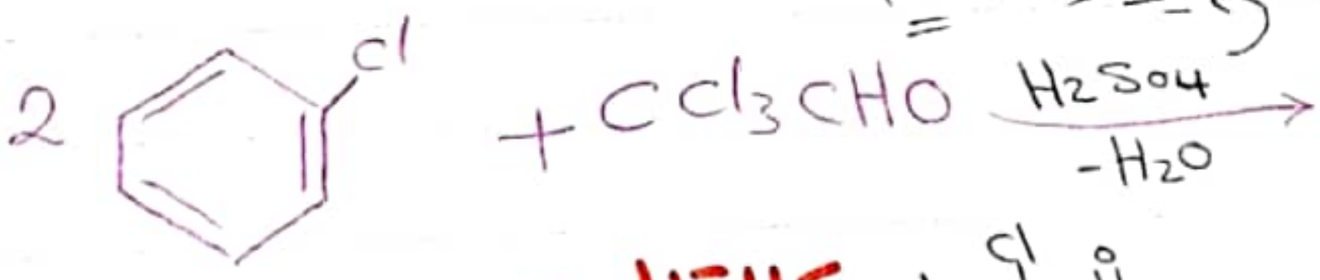
---

* إذا أردنا أن نستبدل في مركب Chlorobenzene نضيف مجموعة ساحبة فتقل درجة الحرارة التي نحتاجها للكسر وكلما زِدنا مجموعة ساحبة كلما قلت درجة الحرارة (كما هو موضح في إحتمالات صفحة 9 في الأزرق في شابتر ← Aromatic halogen compounds). المجموعة الساحبة مثل (NO_2).

* ← هذا المركب يسمّى (Benzyne) لأنه عباره عن ثلاث روابط.

---

* تحضير D.D.T.

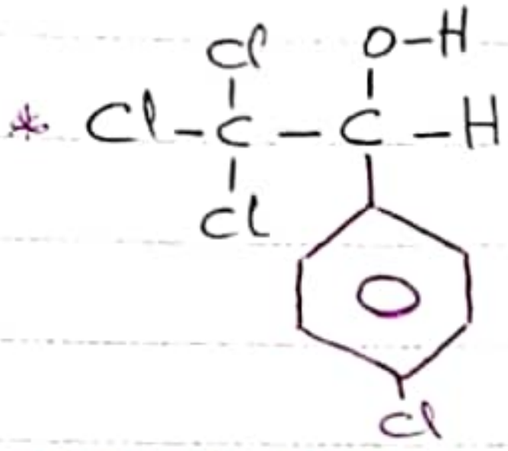


* أولاً . ندخل H^+ على $Cl-C(Cl)_2-C(=O)-H$ كالتالي :-

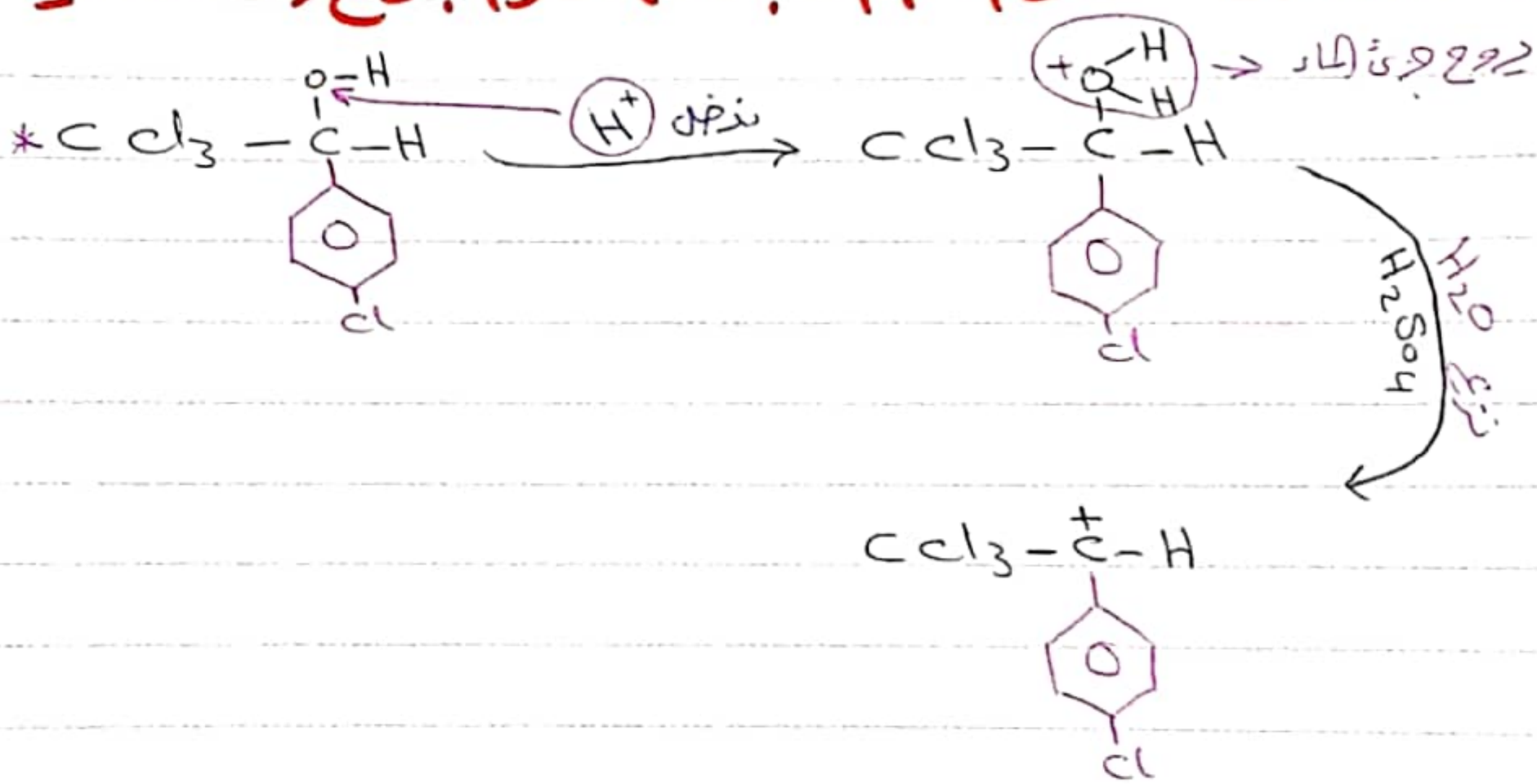
عند دخول H^+ تعمل على كسر الرابطة الثانية بين الكربون والأكسجين.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

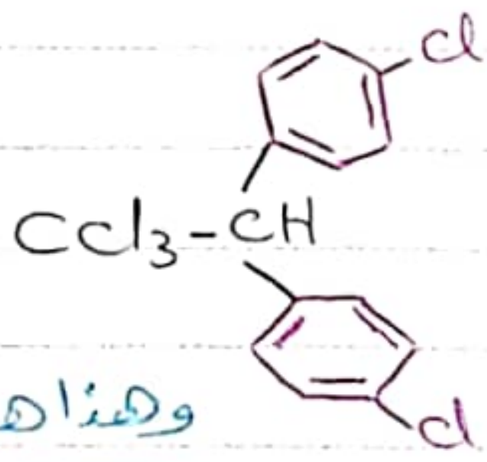
* ثانياً . ندخل مركب كلوروبنزين مرا ؟-



* ثالثاً . ندخل H^+ على المركب السابق ثم نقوم بنزع الماء كالتالي ؟-

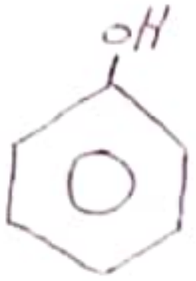


* رابعاً . ندخل على المركب السابق مركب كلوروبنزين الذي يدخل مرا ؟-



وهذا هو مركب D.D.T

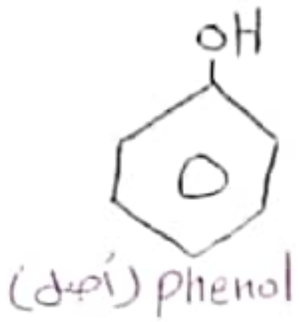
* Phenol



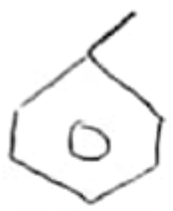
* تحتوي حلقة الفينول على رنين (Resonance) ←
* الفينول حامضي وليس قاعدي .
* الفرق بين الفينول والفينايل :-

الفينول ← تكون حلقة البنزين هي الأصل

الفينايل ← تكون حلقة البنزين هي الفرع



(أصل) Phenol



(فرع) Phenyl

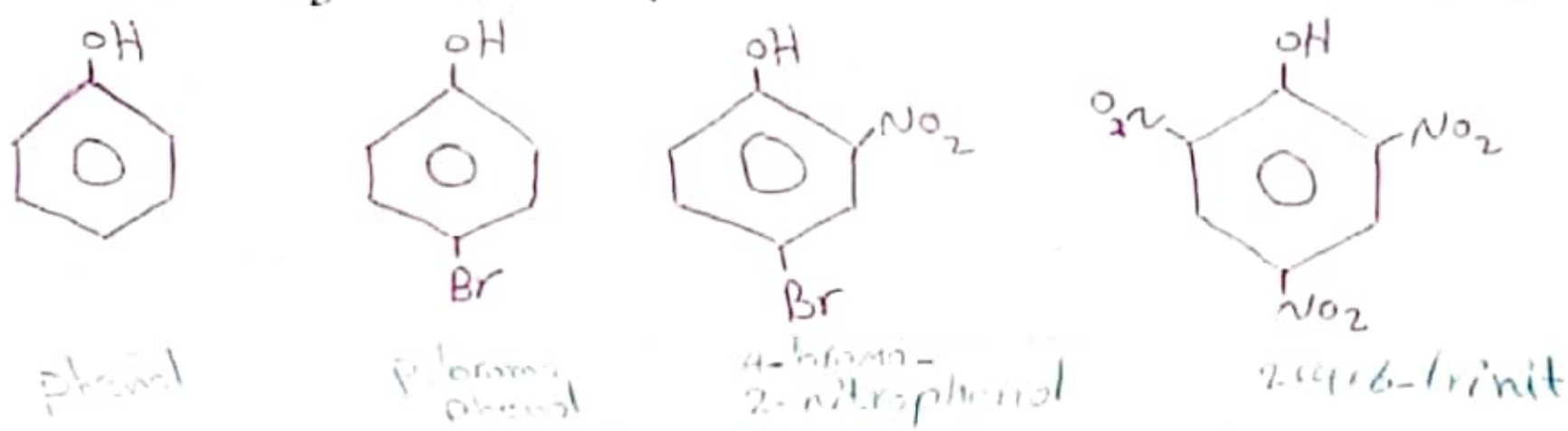
ملاحظة :- الكحولات ذو وجهين تفاعل كحمض وكقاعدة ← إذا وصلت على كحمضية ترجع تتفاعل كقاعدة وإذا وصلت قاعدية تتفاعل كحمض .

مثالين حامضية :-

* Benzyl Alcohol ← لا يعطي للأطفال ، ولا يعطي وريدياً ؛ يعطى عضلياً فقط .
* الفينول له وجه واحد حيث يكون حامضياً فقط .
* علل / لماذا لا تطرد (OH) من حلقة الفينول ؟!

وذلك بسبب الرنين بين (O) والحلقة فيكون Stable .

* تأثير وجود المجموعات المساهبة على حلقة الفينول ← وجود المجموعات المساهبة على حلقة الفينول مثل (NO_2) تجعل الحامضية عالية وكلما زاد عدد هذه المجموعات زادت معها الحامضية كالتالي :-



* الأعلى في الحامضية من المركبات المساهبة هو مركب 2,4,6-trinitrophenol لأنه يحتوي على ثلاث مجموعات مساهبة

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

* علل / زيادة المجموعات الساحبة تزيد الحامضية ← لانه عند دخول المجموعات الساحبة على حلقة الفينول يتم طرد (H^+) فتزداد الحامضية.

* في الادوية نحاول نهرب من النيترو (NO_2) ← لانه يسبب مشاكل كثيرة مثل السرطان.

* الفينول اكثر ذوبانية في الماء ← * لانه يحتوي على (H-bond).

* يعطي (H^+) فيكون سالب (نيتريه).

* اذا الفينول يكون ← H-bond

dipole-dipole ←

Ion-dipole ←

* يكون الفينول أعلى ذوبانية من الهالوبنزين.

* تحضير الفينول ← أنظر الملزمة صفحة 2 في شابتر الـ Phenol.

---

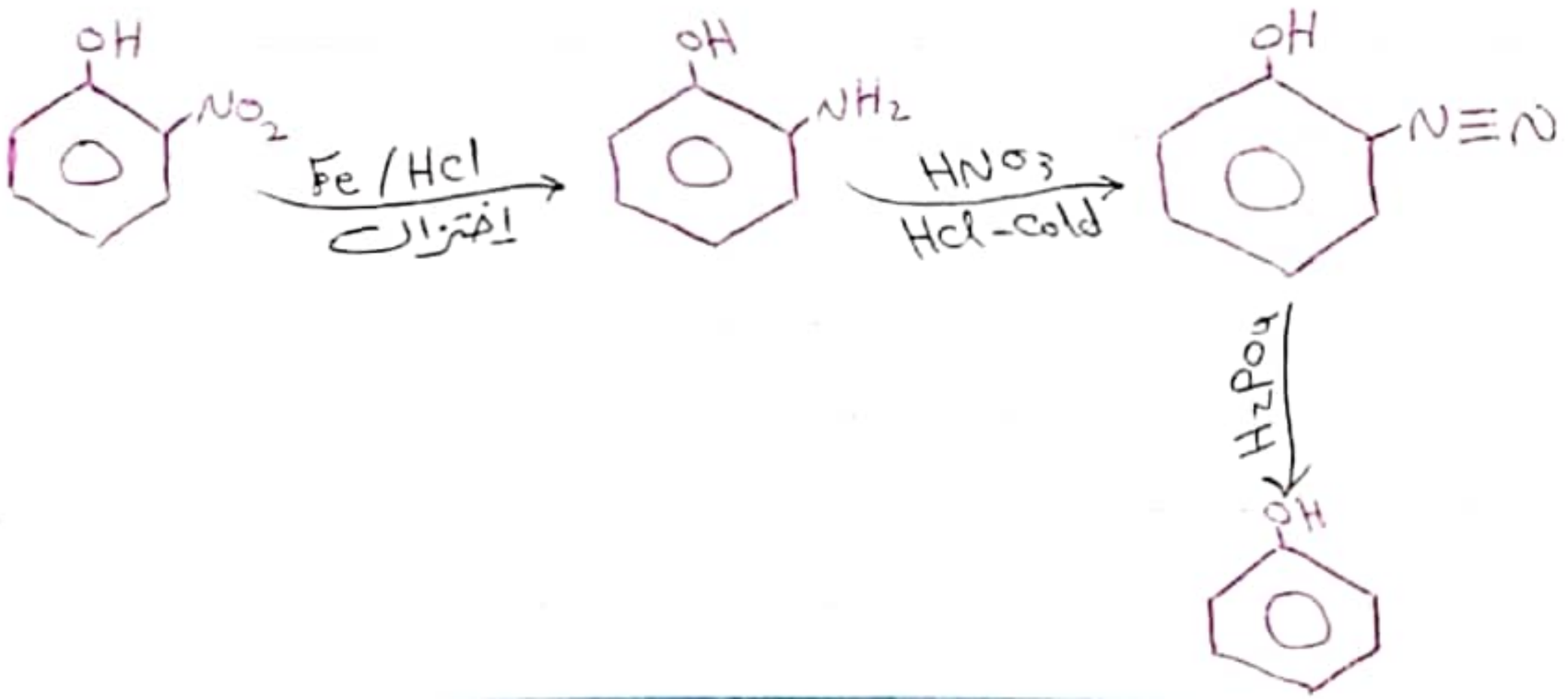
* كيف نزيل (NO_2) من حلقة البنزين ؟!

أولاً ← نختزل (NO_2) الى (NH_2).

ثانياً ← نعمل Diazonium للـ (NH_2) فيرجع لـ ($N\equiv N$).

ثالثاً ← نضيف حمض مثل (H_2PO_4) فتكون ($N\equiv N$) الى هيدروجين.

كالتالي :-

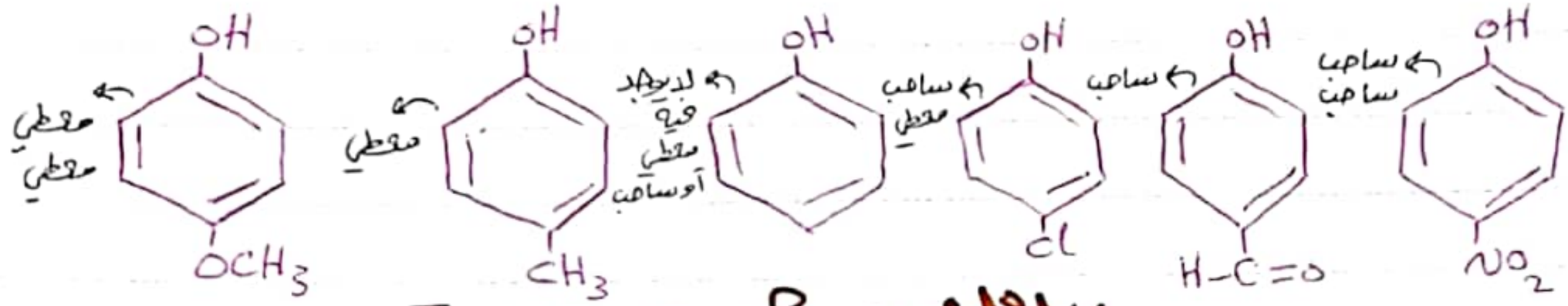


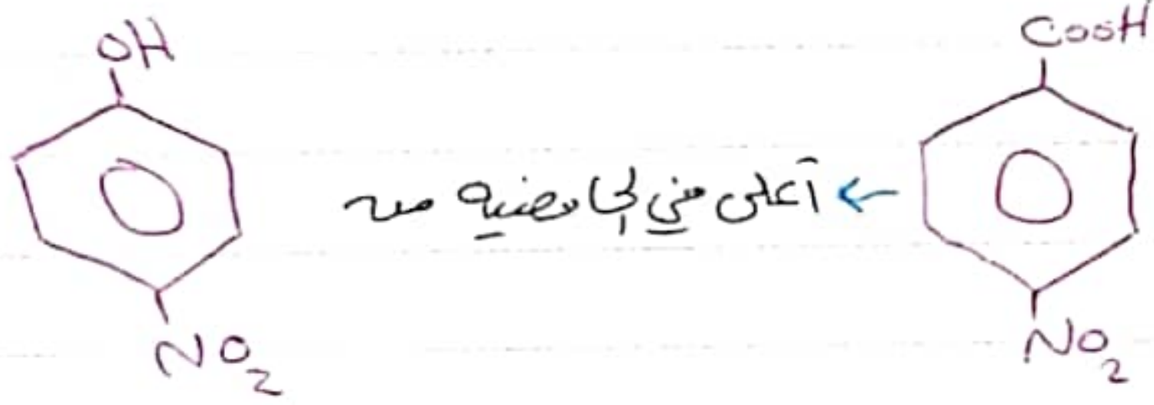
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

* بدواء كيميائي أرخص من الدواء الطبيعي (النباتي).

* Acidity of phenol *

← كلما زادت المجموعات الساحبة زادت الحمضية ← كلما زادت المجموعات الدافعة قلّت الحمضية.

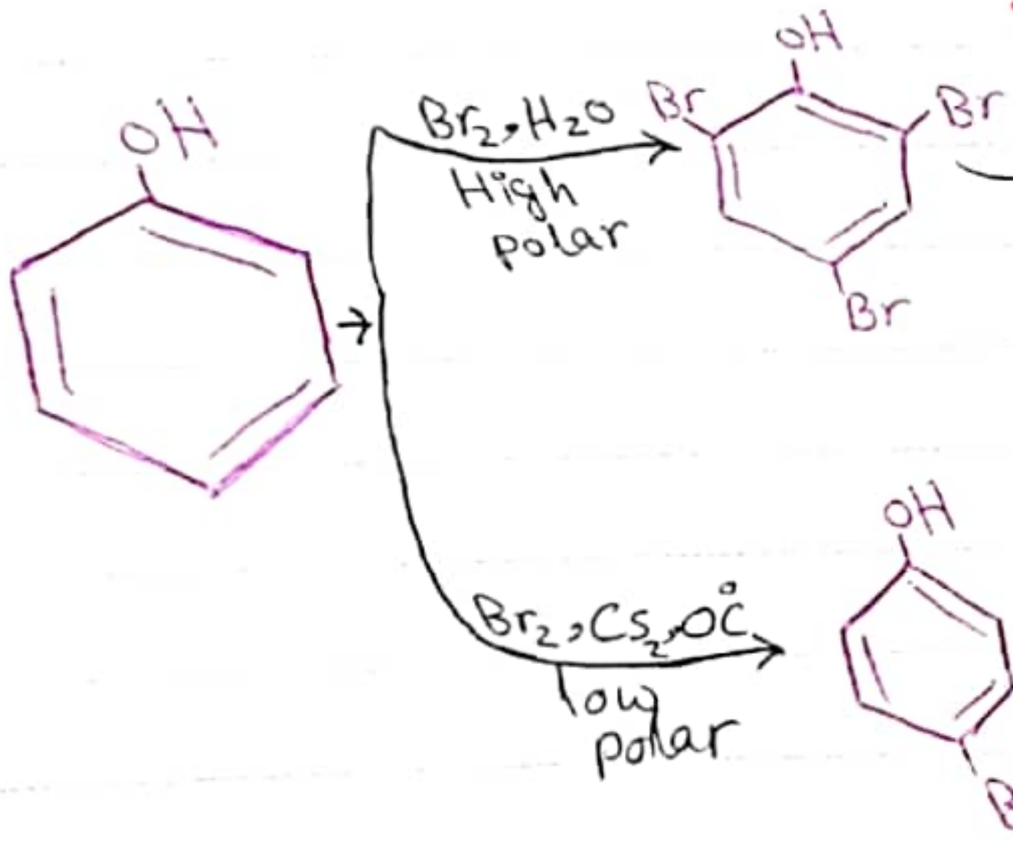




* ملحوظة:-
← أعلى في الحامضية من

* Halogenation of phenols *

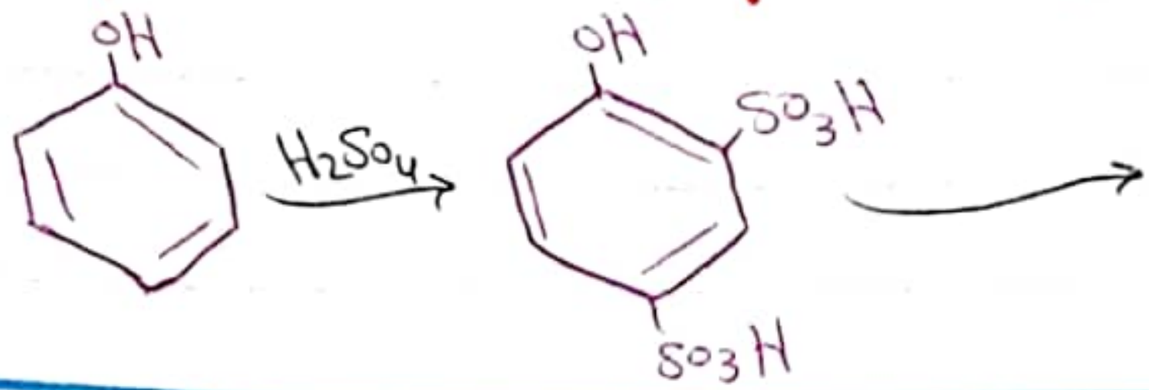
للـ (OH) مجموعة معطية تجعل الرنين عالي و الإلكترونات عالية ضدخل (أورثو - بارا)



لكن إذا أردنا إدخل بارا فقط ننقص التركيز وننقص درجة الحرارة.

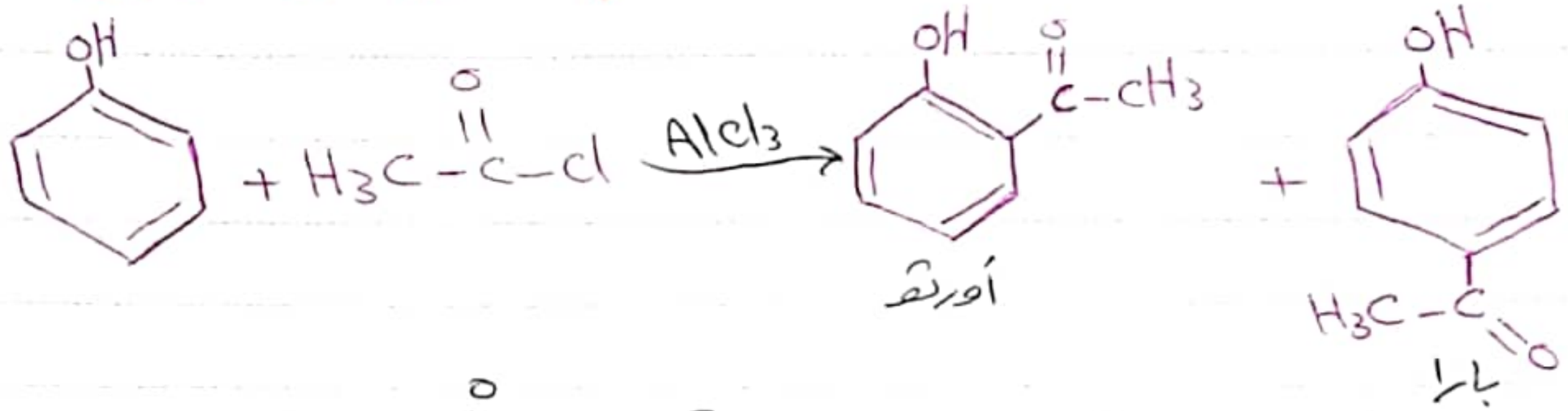
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

* Sulphonation of phenol :-



كان الدخول بهذه الطريقة بسبب الاعاقة الفراغية في المركب ولان SO_3H مجموعة ساحبة فتقلل من الرنين في الحلقة.

* Friedal-craft acylation :-

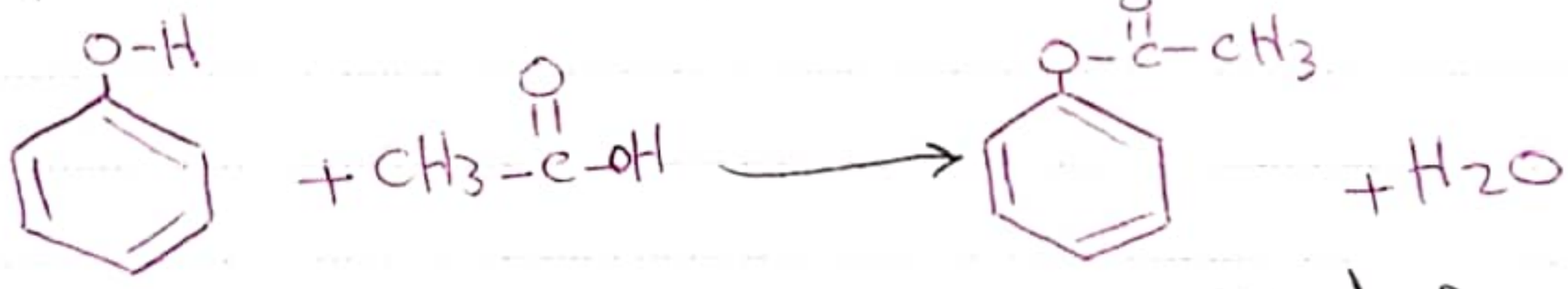


كان الدخول أورثو + بارا وذلك بسبب ← حجم المركب $H_3C-C(=O)-Cl$ كبير

← لابد من وجود حمض ضعيف أضعف من H_2SO_4 واضعف من الكلور والبروم

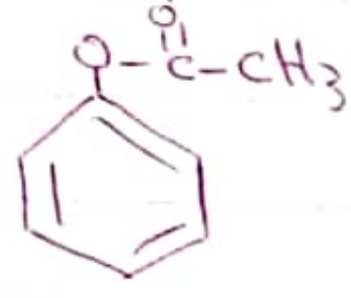
* Esterification :-

phenol + acetic acid :⟶ phenyl acetate



pro-drug.

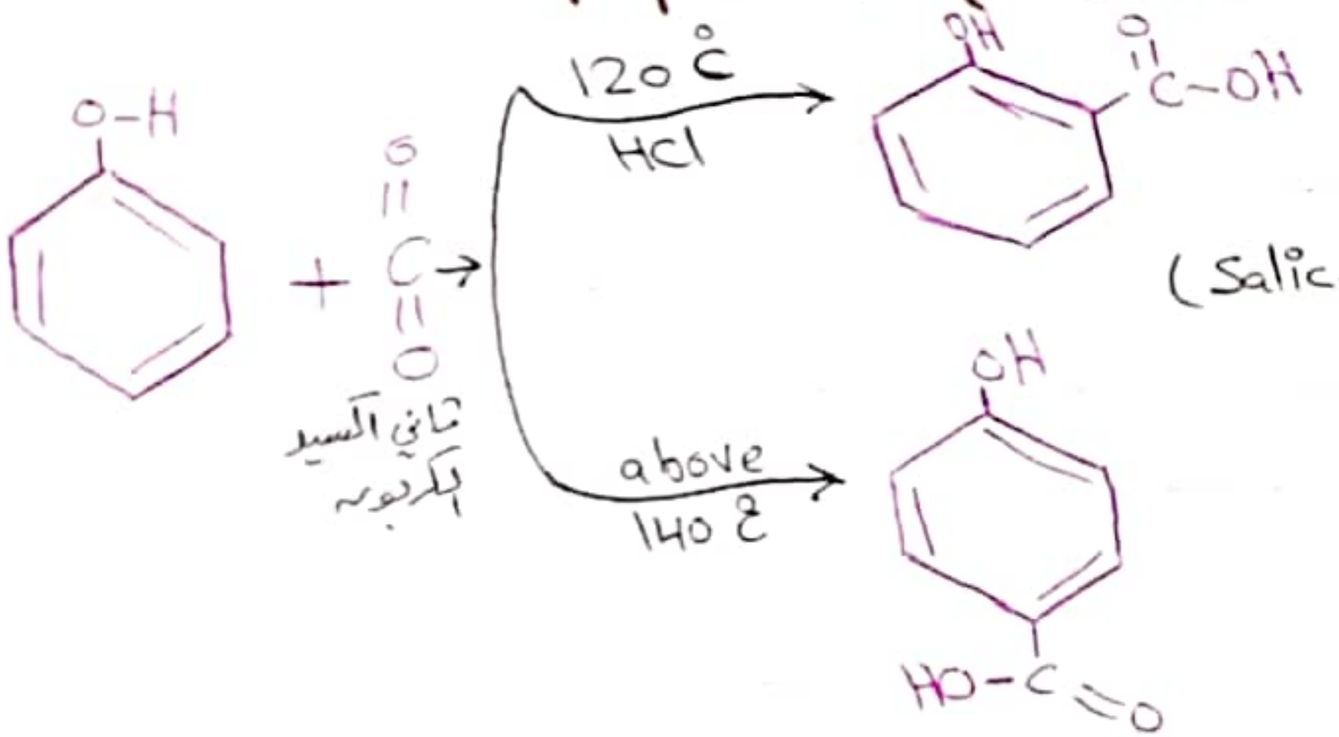
* تفاعل carboxilic acid مع phenol ← يكون (pro-drug)



← phenyl acetate ← تستخدم كمذيبات .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

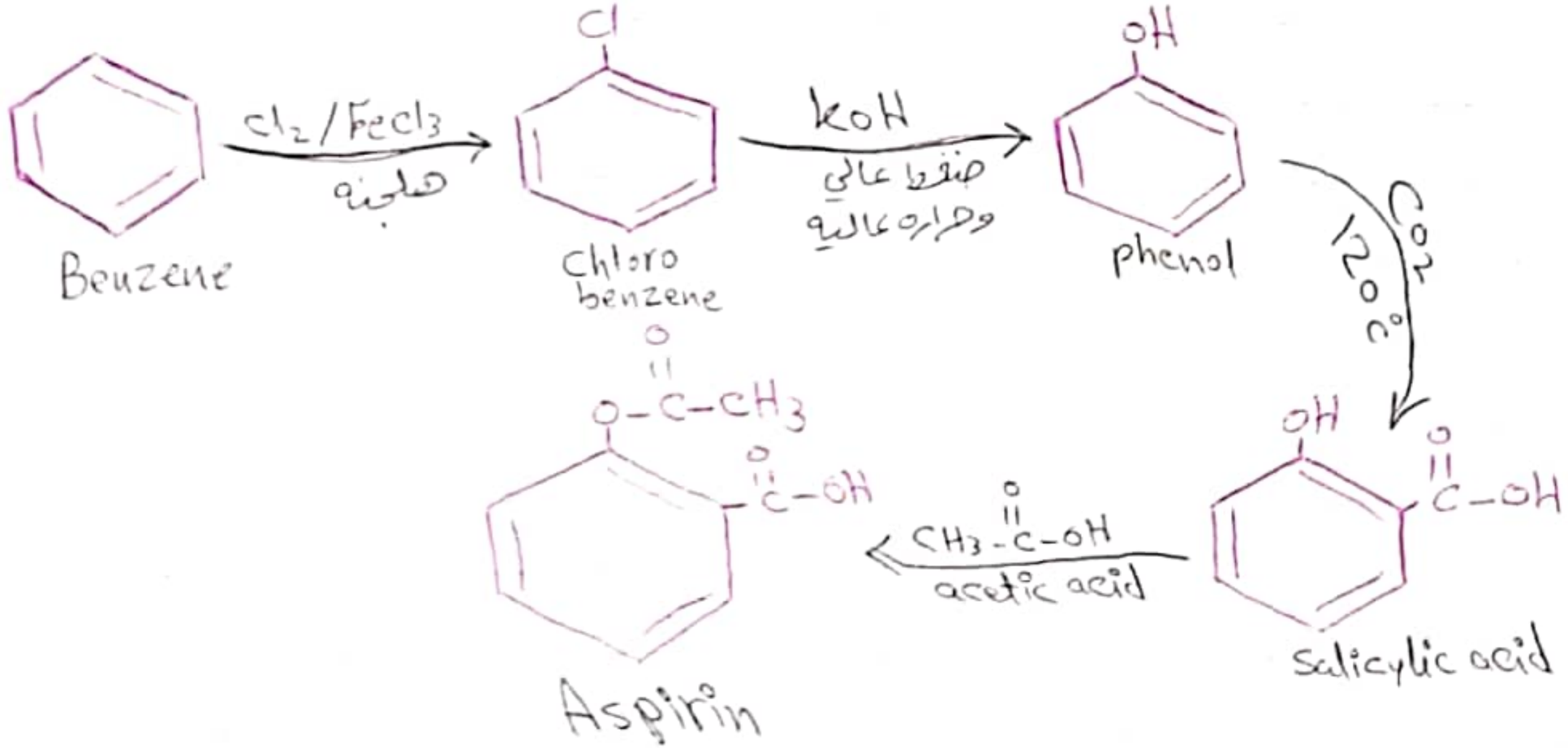
* Carbonation of phenols (Kolbe reaction) :-



* تستخدم هذه التفاعلات في تحضير الاسبرين (Salicylic acid) من الفينول (البنزين).

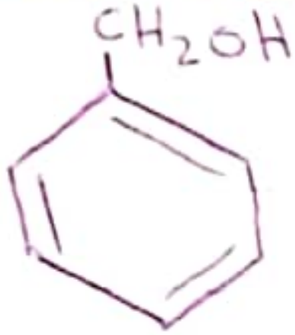
---

* تحضير الاسبرين من البنزين ؟!



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Benzyl alcohol.

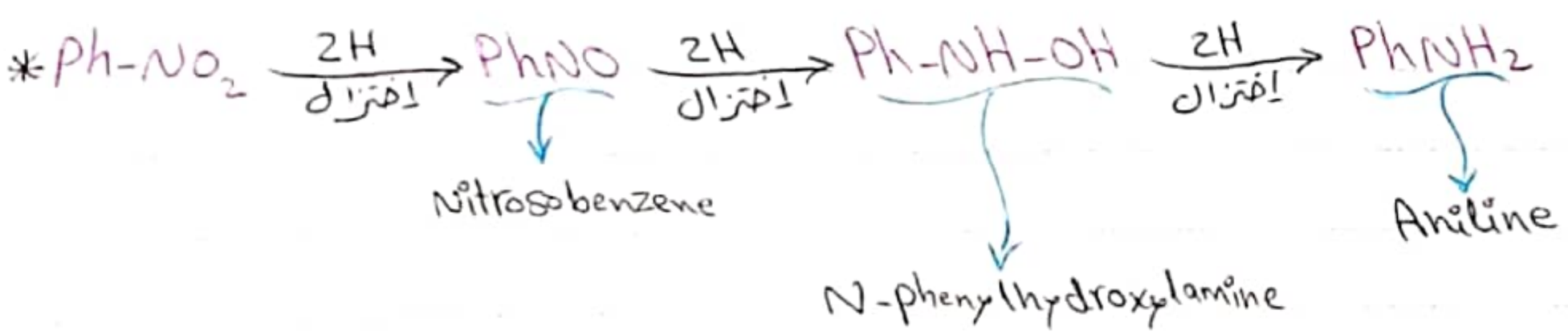


Benzyl alcohol

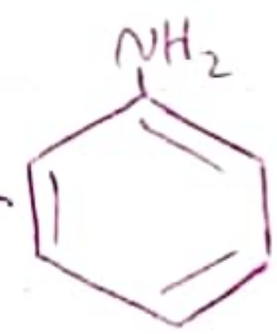
* يستخدم كمادة حافظة في الصبغة الدوائية.
* يستخدم كمذيب موضعي وفي البارامول.
* إذا وجد في دواء مكتوب Benzyl alcohol معنا حاجتين ؟!
  1. لديه طعم وريد ، يطعن عضل .
  2. لديه للأطفال أقل من شهرين .

---

* ملاحظات :-
* في تفاعلات Electrophilic substitution ← يكون المدخول في الجيوكي ميتا .

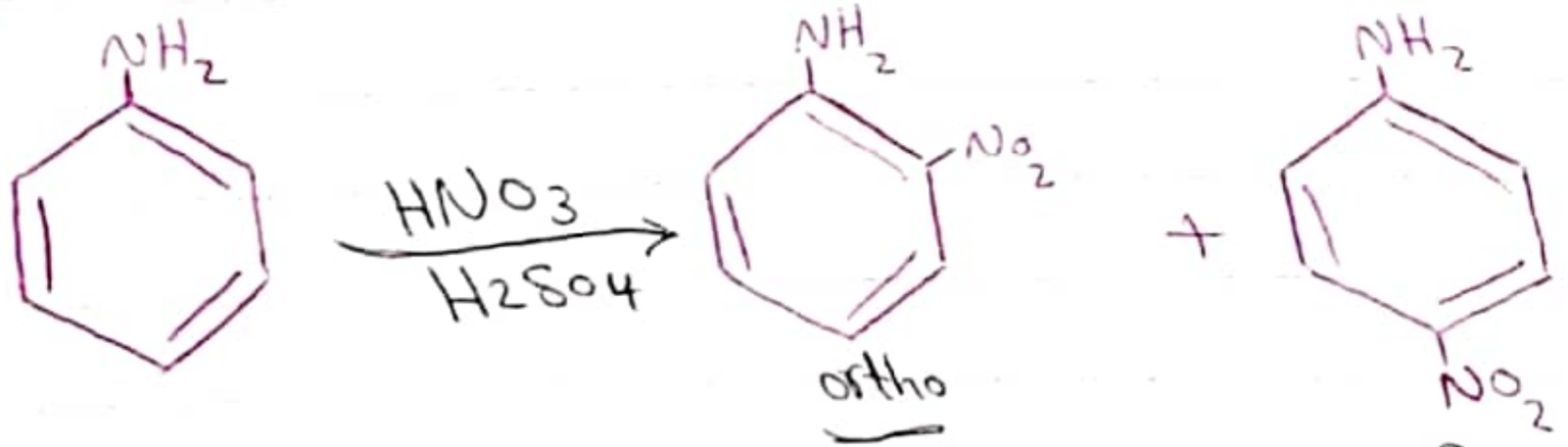


Amine



نظراً لوجود (NH_2) مجموعة موطنة قوية فعند تفاعلاتها سوف توجه (para - ortho) بنفس الوقت .

Ex :-



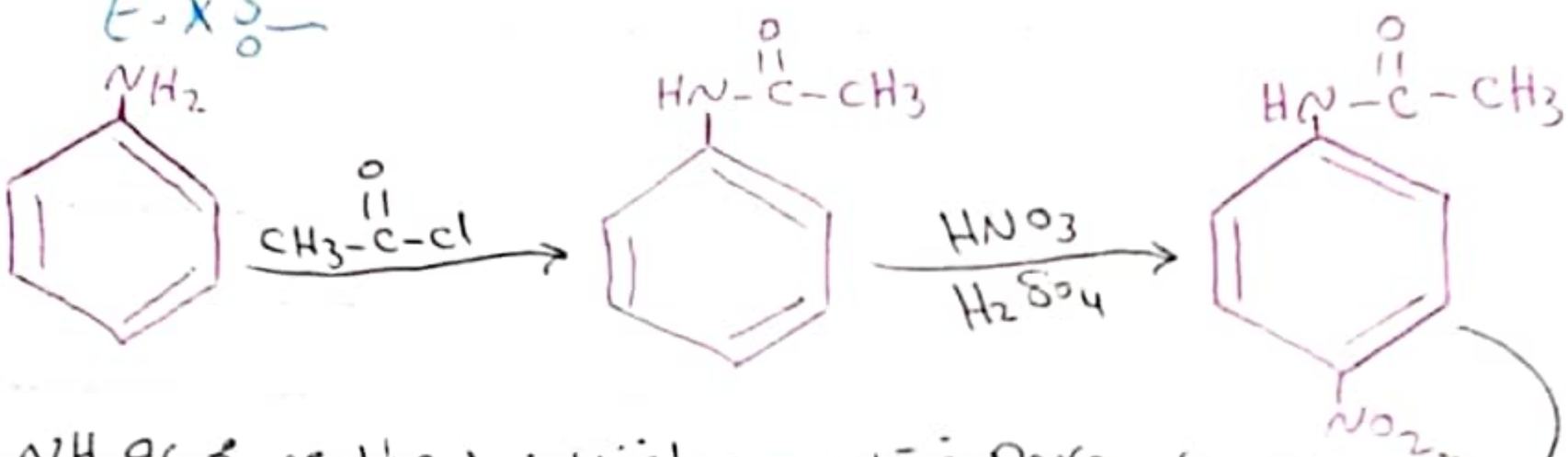
النصر للطباعة والنشر ٧٧٣٣٦١٧٣٤ - ٧٧٣١٥٨٤٢٧

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

* لكي نجعل (NH_2) في الاصبنات توجه para أو ortho نتبع الخطوات التالية :-

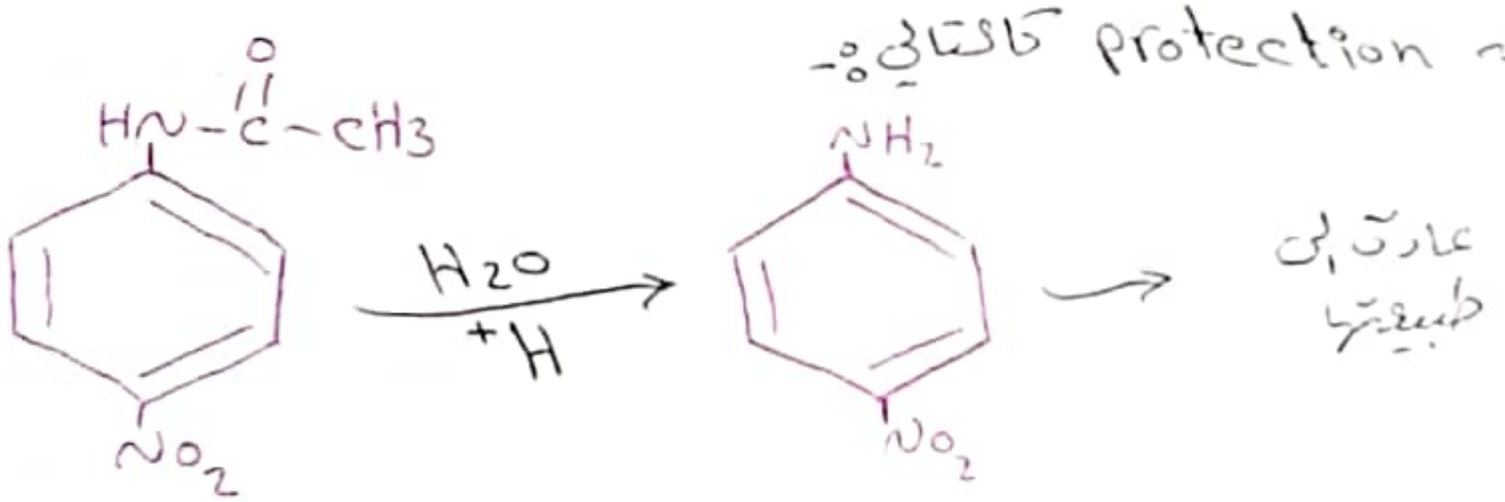
1 Protection For amine ⟶ لكي نخفف من اعطائها

E.X :-



فحينها يتوجه فقط para بسبب انخفاض اعطاء من مجموعة NH_2 .

* يتم التخلص من protection كالتالي :-

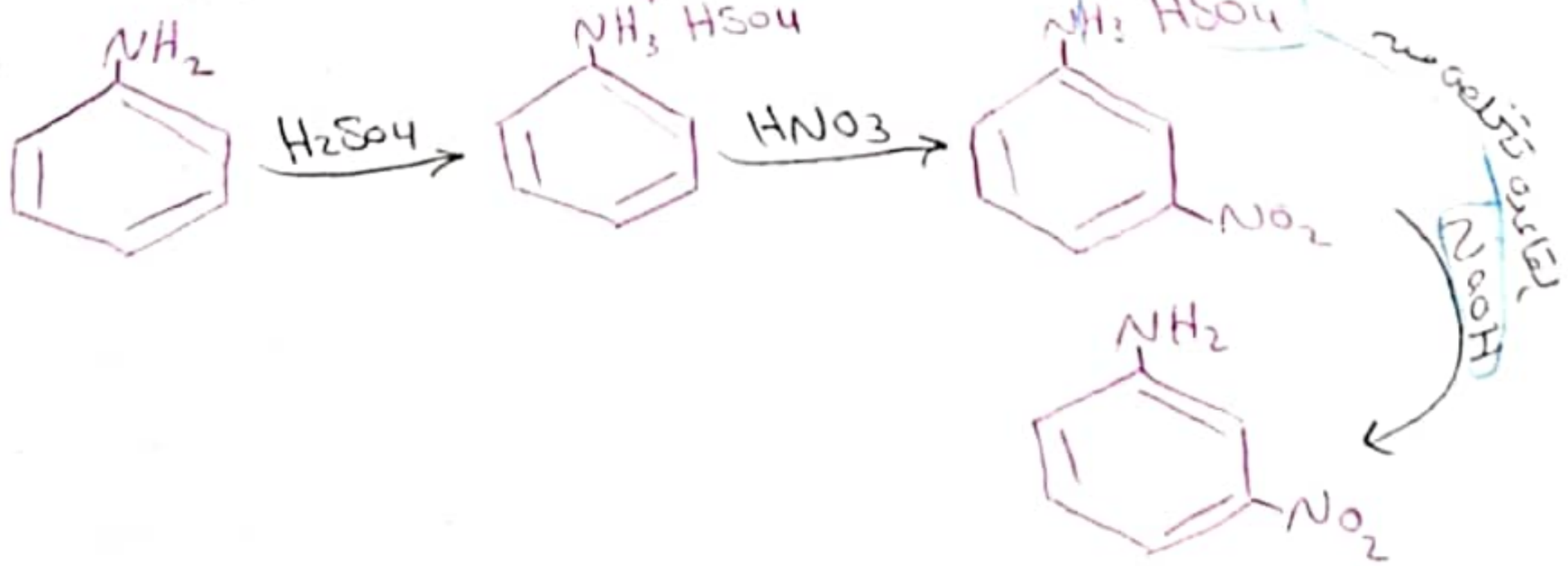


---

* لكي نوجه (NH_2) في الاصبنات Meta نتبع الخطوات التالية :-

1 نقوم بمفاعلة الانيلين مع حمض قوي 2 لكي نتخلص من المركب الذي تكون على حلقة البنزين بعد اضافة حمض قوي نضيف قاعدة وسوف يعود إلى أصله .

E.X :-

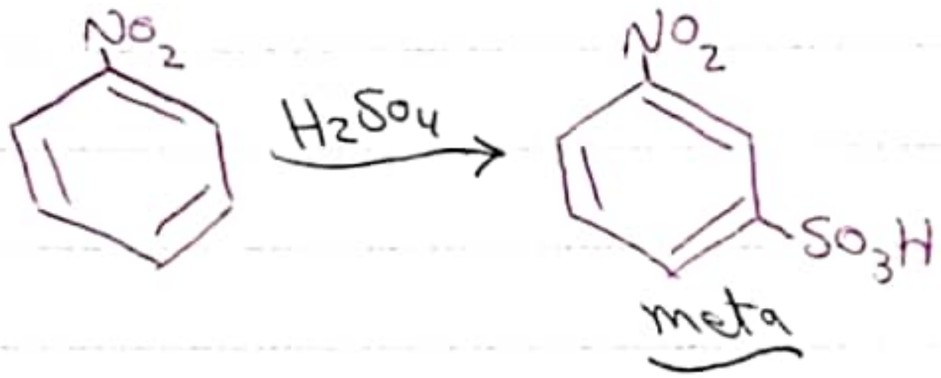


الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

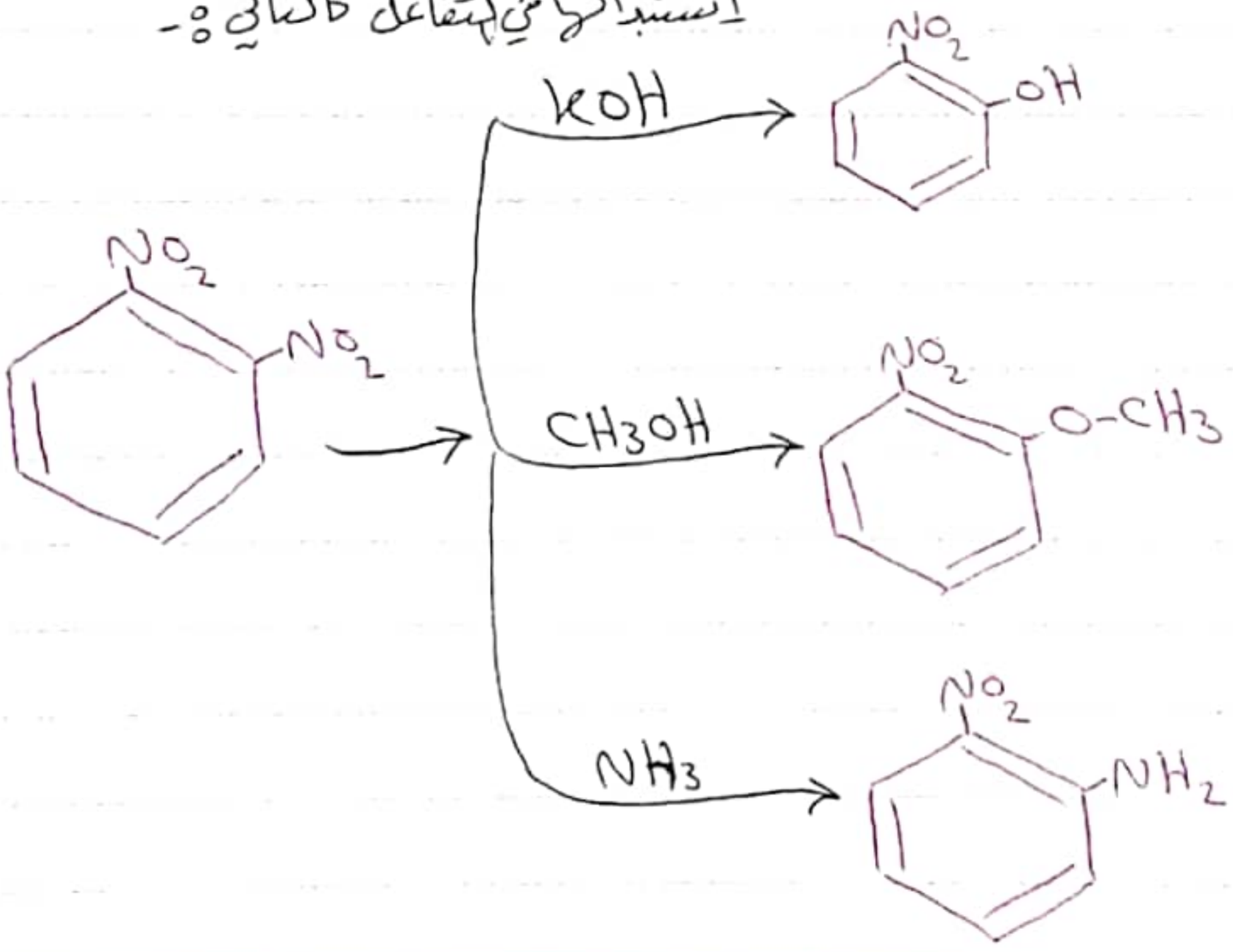
*Nitro (NO_2) :-

* مركبات النيترو في الصيدلة مسرطنة بسبب أنها تسبب سرطان Cancer.
* أي دواء كيتوي على نيترو يكون I.M يعطى عضلياً ولا يعطى للأطفال أقل من سنة.
* Nitro ← مجموعة ساحبة توجه Meta.

E.X:-



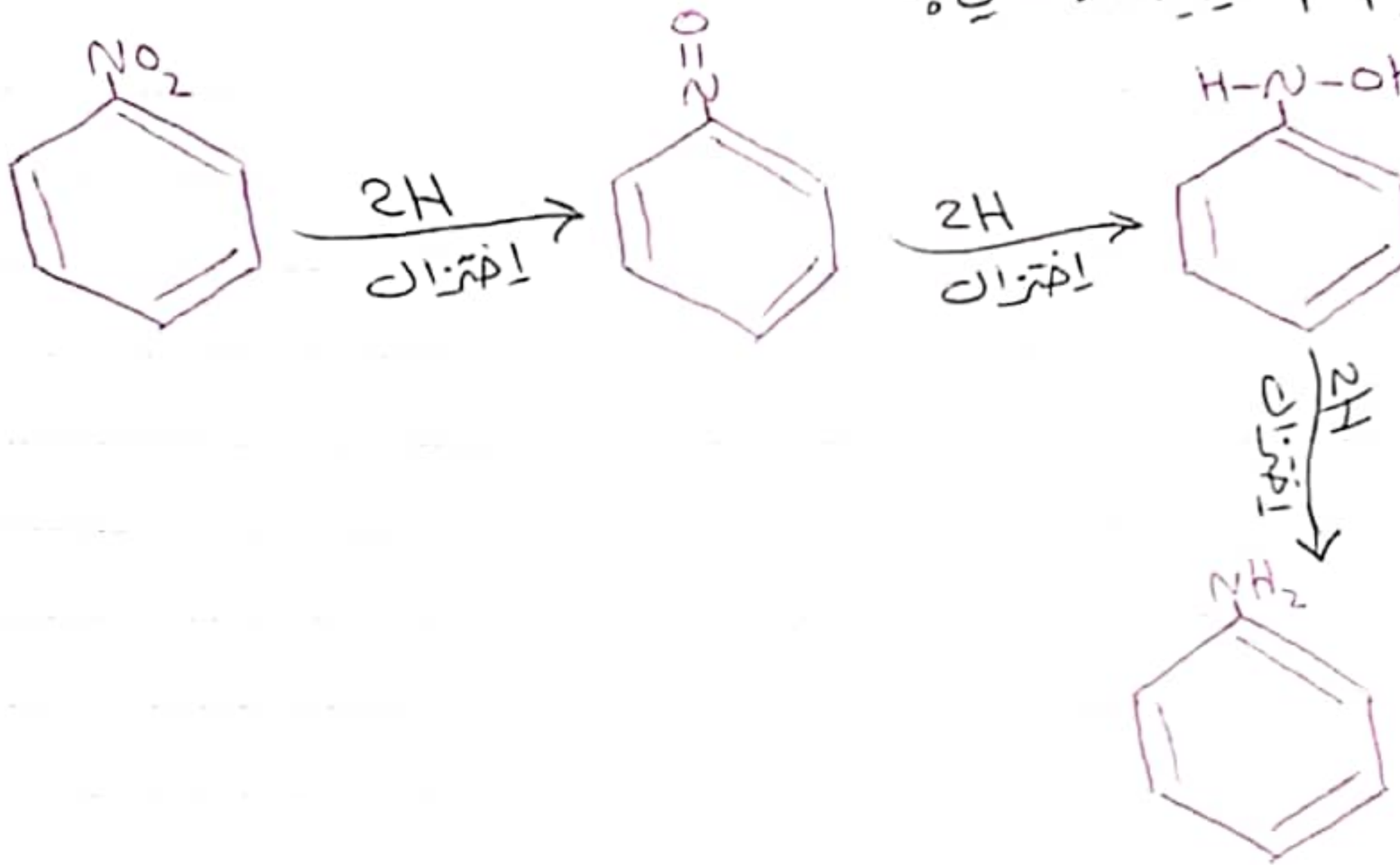
* عند وجود مجموعتين نيترو على الحلقة يتم التخلص من مجموعة واحدة من nitro ويتم استبدالها في التفاعل كالتالي :-



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

*Reduction of Nitro :-

* يتم اختزال مجموعة النيترو إلى الأنيلين لكي تتكلم أو توجه إلتفاعل (para - ortho)
* مجموعة النيترو ساحبة توجه إلتفاعل (Meta) ولكي توجه إلتفاعل (para - ortho)
يتم اختزالها إلى الأنيلين كالتالي :-



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner